

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-337345

(43)Date of publication of application : 25.11.1992

(51)Int.Cl.

C08L 27/06

B32B 27/06

B32B 27/10

B32B 27/12

C08K 3/00

C08K 5/00

(21)Application number : 03-137203

(71)Applicant : ACHILLES CORP

(22)Date of filing : 13.05.1991

(72)Inventor : FUKUYORI MASATOSHI

(54) GLOSS-CONTROLLING RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a gloss-controlling resin composition capable of forming a surface layer having appearance close to that of ceramic and porcelain ware, etc., by using a vinyl chloride resin for paste, coarse particles of a vinyl chloride resin and a vinyl chloride suspension polymer.

CONSTITUTION: The objective gloss-controlling resin composition is produced by compounding (A) 30-80 pts.wt. of vinyl chloride resin particles for paste produced by emulsion polymerization or microsuspension polymerization and having particle diameter of 0.02-20 μ m, (B) 60-10 pts.wt. of coarse vinyl chloride resin particles produced by microsuspension polymerization and having particle diameter of 10-60 μ m and (C) 50-10 pts.wt. of a vinyl chloride suspension polymer produced by suspension polymerization and having particle diameter of 50-200 μ m (the sum of A to C is 100 pts. wt.) and compounding 100 pts. wt. of the obtained vinyl chloride resin with (D) 20-100 pts. wt. of a plasticizer (e.g. a phthalate, phosphate or epoxy-type plasticizer) and, as necessary, (E) stabilizers, foaming agents, fillers, foam stabilizers, etc. A laminate having matte appearance can be produced by forming a layer of the composition on a backing material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-337345

(43) 公開日 平成4年(1992)11月25日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 27/06	L E S	9166-4 J		
B 3 2 B 27/06		7258-4 F		
27/10		7258-4 F		
27/12		7258-4 F		
C 0 8 K 3/00	K G E	7167-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数14(全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-137203

(22) 出願日 平成3年(1991)5月13日

(71) 出願人 000000077

アキレス株式会社

東京都新宿区大京町22番地の5

(72) 発明者 福寄 雅敏

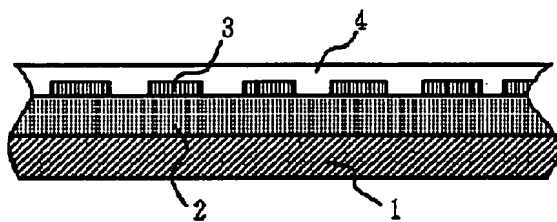
滋賀県野洲郡野洲町妙光寺上山田95

(54) 【発明の名称】 艶調整用樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 表面の光沢がなく、セラミックや焼物陶器などのザラザラした外観に近い粗い艶消膜の透明表面層等、例えば合成樹脂製装飾シート等における旨わゆる上引層（合成樹脂製インク等により模様等が印刷された中引層上に形成される印刷層の保護と耐摩耗性を付与する層）を形成するのに適した樹脂組成物を提供する。

【構成】 30～80重量部のペースト用塩化ビニル系樹脂と60～100重量部の粗粒子塩化ビニル系樹脂と50～100重量部の塩化ビニル系サスペンションポリマーとを合計100重量部になるように配合してなることを特徴とする。本発明組成物により形成される層は、表面の光沢がなくなり、セラミックや焼物陶器などのザラザラした外観に近い粗い艶消膜の表面が得られ、商品価値の高い装飾シートなどに好適である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】30～80重量部のペースト用塩化ビニル系樹脂と、60～100重量部の粗粒子塩化ビニル系樹脂と、50～100重量部の塩化ビニル系サスペンションポリマーとを合計100重量部になるように配合してなる塩化ビニル系樹脂と、可塑剤20～100重量部とからなる艶調整用樹脂組成物。

【請求項2】可塑剤がフタル酸ジ-2-エチルヘキシルエステル(DOP)、フタル酸ジイソノニルエステル(DINP)、フタル酸ブチルベンジルエステル(BBP) 10、フタル酸ジイソデシルエステル(DIDP)、フタル酸ジウンデシルエステル(DUP)等に代表される一般のフタル酸エステル系可塑剤、アジピン酸ジオクチルエステル(DOA)、セバシン酸ジオクチルエステル(DOS)、アゼライン酸ジオクチルエステル(DOZ)に代表される一般の脂肪酸エステル系可塑剤、トリメリット酸トリオクチルエステル(TOTM)に代表されるトリメリット酸エステル系可塑剤、トリクレシルフォスフェート(TCP)等に代表されるリン酸エステル系可塑剤、エポキシ系可塑剤、ポリプロピレンアジベート 20等に代表されるポリエステル系可塑剤等の高分子系可塑剤、塩素化パラフィン等の一般の可塑剤、および/または、DAP、アクリル系モノマー、アクリル系オリゴマー等の反応性可塑剤、トリブトキシエチルフォスフェート、ブチルジグリコールアジベート、サンソサイザーC-1100(新日本理化学商品名)、AM-801A、AM-801B(積水化学製商品名)等の帯電防止性可塑剤、ドデシルベンゼン誘導体の二次可塑剤から選ばれる1種または2種以上である請求項1記載の艶調整用樹脂組成物。

【請求項3】安定剤、発泡剤、充填剤、整泡剤、粘度調整剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、着色剤から選ばれる少なくとも1種以上が配合されてなる請求項1～2のいずれかに記載の艶調整用樹脂組成物。

【請求項4】安定剤がカドミウム、亜鉛、バリウム、カルシウム、ストロンチウム、アルミニウム、マグネシウム、セリウム、ナトリウム、鉛、錫等の金属系安定剤、有機亜リン酸化合物、多価アルコール、エポキシ化合物から選ばれる1種以上である請求項3に記載の艶調整用樹脂組成物。

【請求項5】発泡剤がN,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、N,N'-ジメチル-N,N'-ジニトロソテレフタルアミド、アゾジカーボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゼンスルホンヒドラジド、P,P'-オキシビス(ベンゼンスルホンヒドラジド)、ベンゼン-1,3-ジスルホンヒドラジド、トルエンスルホンヒドラジド等の分解型発泡剤、ブタン、イソブタンなどの液状炭化水素等の加熱により気化する液体を、熱可塑性合成樹脂のマイクロカプセルに封入したマイクロカプセル発泡剤から選ばれる1種以上である請求項3に記載の艶 50

調整用樹脂組成物。

【請求項6】充填剤が、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、クレー、タルク、シリカ、ケイ酸土、ケイ砂、軽石粉、スレート粉、雲母粉、アスベスト、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、ガラス球、発泡ガラス球、フライアッシュ球、火山ガラス中空体(シラスパルーン)、ガラス繊維、炭素繊維などの無機質繊維等の無機質充填剤、粉末繊維素(セルロースパウダー)、ポリビニルアルコール繊維などの有機繊維、コルク粉末、木粉、熱硬化性樹脂粉末、熱硬化性樹脂中空球、架橋された熱可塑性樹脂粉末等の有機質充填剤から選ばれる1種以上である請求項3に記載の艶調整用樹脂組成物。

【請求項7】整泡剤が、メチルシロキサンエマルジョン、メチルシロキサン溶液等のシリコン系整泡剤、フッ素系整泡剤、脂肪酸縮合物、アルキルアリルスルホネート系、オレイン酸やリノール酸の金属石けん、グアニジン塩類、第4級アンモニウム化合物、アルデヒド-アミンの縮合生成物から選ばれる1種以上である請求項3に記載の艶調整用樹脂組成物。

【請求項8】粘度調整剤がガソリン、オクタン、ベンゼン、キシレン、ナフサ、ドデシルベンゼン誘導体、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等の揮発性希釈剤、各種界面活性剤などの減粘剤、または、ステアリン酸アルミニウム、オレイン酸アルミニウム、ステアリン酸亜鉛等の金属石けん、シリカ、ベントナイト、重油などの増粘剤のいずれかから選ばれる1種以上である請求項3に記載の艶調整用樹脂組成物。

【請求項9】紫外線吸収剤が、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-*n*-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾイルオキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホンベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-5-クロロベンゾフェノン、ビス-(2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルフェニル)メタン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤、2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-5-カルボン酸ブチルエステルベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-5,6-ジクロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-5-エチルスルホンベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-*i*-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-*i*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-アミノフェニル) 50

ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジメチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジメチルフェニル)-5-メトキシベンゾトリアゾール、2-(2'-メチル-4'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ステアリルオキシ-3',5'-ジメチルフェニル)-5-メチルベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5-カルボン酸フェニル)ベンゾトリアゾールエチルエステル、2-(2'-ヒドロキシ-3'-メチル-5'-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メトキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-シクロヘキシルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4',5'-ジメチルフェニル)-5-カルボン酸ベンゾトリアゾールブチルエステル、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジクロルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4',5'-ジクロルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジメチルフェニル)-5-エチルスルホンベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メトキシフェニル)-5-メチルベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-5-カルボン酸エステルベンゾトリアゾール、2-(2'-アセトキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤から選ばれる1種以上である請求項3に記載の艶調整用樹脂組成物。

【請求項10】帯電防止剤が、ポリオキシエチレアルキルエーテル、ポリオキシエチレンマルキリアリールエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンエーテル等のエーテル型のもの、ポリオキシエチレンアルキルエステル、多価アルコールと脂肪酸の部分エステル化合物等のエステル型のもの、ポリオキシエチレンアルキルアミン等の網のエーテル型のもの、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンマンニタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンプロピレングリコールモノ脂肪酸エステル等のエーテルエステル型のもの、などから選ばれる1種以上である請求項3に記載の艶調整用樹脂組成物。

【請求項11】裏打材上に、30～80重量部のペースト用塩化ビニル系樹脂と、60～100重量部の粗粒子塩化ビニル系樹脂と、50～100重量部の塩化ビニル系サスペンションポリマーとを合計100重量部になるように配合してなる塩化ビニル系樹脂と、可塑剤20～100重量部および安定剤、発泡剤、充填剤、整泡剤、粘度調整剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、着色剤から選ばれる少なくとも1種以上が配合された艶調整用樹脂組成物の層が形成されてなる艶消外観を有する積層体。

【請求項12】裏打材上に、印刷層が形成され、該印刷層上に、30～80重量部のペースト用塩化ビニル系樹脂と、60～100重量部の粗粒子塩化ビニル系樹脂と、50～100重量部の塩化ビニル系サスペンションポリマーとを合計100重量部になるように配合してなる塩化ビニル系樹脂と、可塑剤20～100重量部および安定剤、発泡剤、充填剤、整泡剤、粘度調整剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、着色剤から選ばれる少なくとも1種以上が配合された艶調整用樹脂組成物の層が形成されてなる艶消外観を有する積層体。

【請求項13】裏打材と印刷層の間に合成樹脂中間層が介在してなる請求項12に記載の艶消外観を有する積層体。

【請求項14】裏打材の裏面に合成樹脂のバランス層が形成されて成る請求項11～13のいずれか1項に記載の艶消外観を有する積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、塩化ビニル系樹脂層の艶を調整する際に好適に使用される樹脂組成物に関し、例えば、合成樹脂製装飾シート等における言わゆる表面層（模様等が印刷されてなる印刷層上に設けられる透明層など）を形成するのに適した樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、建築（天井材、壁材、床材等）、家具、車両、電気製品、履物、カバン類等の表面材として、合成樹脂製の装飾シートが広く使用されている。

【0003】このような装飾シートとして、一般には、図1に示すように、織布、綿布あるいは紙等の裏打材1上に、発泡又は非発泡の塩化ビニル系樹脂等の中引層2を形成し、該中引層2上に、発泡又は非発泡の塩化ビニル系樹脂等の印刷インクにより、ロータリースクリーン法、グラビア法等の各種の印刷手段にて、所定のパターン（模様）を印刷して言わゆる印刷層3を形成し、更に透明表面層4を形成したものが知られている。

【0004】ところで、上記の透明層4は、従来、ペースト用ポリ塩化ビニル系樹脂等を可塑剤と混合した言わゆるプラスチックゾルに、安定剤、必要に応じて着色剤等を添加し、これをロールコート法、ドクターナイフコート法、ロータリースクリーン法、グラビア法等の適宜の手段にて上記の印刷層3上に塗布して形成している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記のプラスチックゾルは、言わゆる乳化重合等により得られる極く微細な粒子径のペースト用塩化ビニル系樹脂を使用しており、これを裏打材1上に塗布後、加熱によりゲル化すると、この極く微細な樹脂粒子により、塗膜表面が高度に平滑化するとともに、鏡面化して光沢が出てしまい、表面がひかり内装材として不適なものであった。

【0006】このため、ペースト用塩化ビニル系樹脂に粗粒子塩化ビニル系樹脂を混合することにより艶調整を

図ったが、セラミックや焼物陶器のようにザラザラした外観を有する艶消し効果をもった製品は得られないものであった。

【0007】本発明は、以上の諸点を考慮し、上記の装飾シートにおける透明層に限らず、各種の素材の表面層を形成するのに使用される樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、ペースト用塩化ビニル系樹脂は前述のように極く微細な粒子径のものであるのに対し、粗粒子塩化ビニル系樹脂は比較的粒子径の大きいポリマーであり、このペースト用塩化ビニル系樹脂と粗粒子塩化ビニル系樹脂とを混合して使用した場合には、艶消し効果を有する製品は得られるものの、セラミックや焼物陶器のようにザラザラした外観を有する粗い艶消調の製品は得られないものであった。本発明者は、上記目的を達成するために研究を重ねた結果、ペースト用塩化ビニル系樹脂と粗粒子塩化ビニル系樹脂と塩化ビニル系サスペンションポリマーとの3者を特定の範囲の割合で併用する事により、セラミックや焼物陶器のようにザラザラした外観を有する粗い艶消調の製品がえられることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、30～80重量部のペースト用塩化ビニル系樹脂と、60～10重量部の粗粒子塩化ビニル系樹脂と、50～10重量部の塩化ビニル系サスペンションポリマーとを合計100重量部になるように配合してなることを特徴とする艶調整用樹脂組成物を要旨とする。

【0010】本発明組成物におけるペースト用塩化ビニル系樹脂は、極めて微細なポリマー粒子であって、粒子としては約0.02～20 μ m程度のものが一般的である。ペースト用塩化ビニル系樹脂としては、通常、ペーストレジンと呼ばれ、可塑剤の配合によりプラスチック化可能なものであって、塩化ビニル単独、又は塩化ビニルとエチレン、プロピレン、酢酸ビニル、マレイン酸エステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、高級ビニルエーテル等とを、一般に、水溶性の重合開始剤を使用してラジカル重合させる乳化重合法や、油性の重合開始剤を使用し、ホモジナイザー等を用いて、これらの単量体を機械的に水中に均一分散させた状態で重合させるマイクロサスペンション重合法によって得られる重合体が挙げられる。これらは、単独で、又は複数を混合して使用することができる。

【0011】本発明組成物における粗粒子塩化ビニル系樹脂（ブレンディングレジン）は、微細なポリマー粒子であるが、ペースト用塩化ビニル系樹脂の粒子より粗く、粒子としては約10～60 μ m程度のものが一般的である。粗粒子塩化ビニル系樹脂は、通常、マイクロサスペンション重合法によって得られ、この粗粒子塩化ビ

ニル系樹脂を構成する合成樹脂としては、上記したペースト用塩化ビニル系樹脂と同様のものが挙げられ、これらの粗粒子塩化ビニル系樹脂は、単独で、又は複数を混合して使用することができる。

【0012】また、上記の塩化ビニル系サスペンションポリマーとは、周知の通り、塩化ビニルや塩化ビニルと共重合される他の単量体を、これらの単量体と重合体（すなわち、塩化ビニル系ポリマー）の両方が殆ど溶解しない液相（一般には、水）中に機械攪拌によって分散させて重合させる懸濁重合法により得られる塩化ビニル系ポリマーを言い、生成される重合体又は共重合体の粒径は50～200 μ m程度であり、上記のペースト用塩化ビニル系樹脂の粒径の数～数百倍もの大粒径となっている。この塩化ビニル系サスペンションポリマーを構成する合成樹脂としては、上記したペースト用塩化ビニル系樹脂と同様のものが挙げられ、これらの塩化ビニル系サスペンションポリマーは、単独で、又は複数を混合して使用することができる。

【0013】このペースト用塩化ビニル系樹脂と粗粒子塩化ビニル系樹脂と塩化ビニル系サスペンションポリマーの混合物は、可塑剤、更には溶剤等が配合され、ペースト化が可能となる。この可塑剤としては、例えばフタル酸ジ-2-エチルヘキシルエステル（DOP）、フタル酸ジイソノニルエステル（DINP）、フタル酸ブチルベンジルエステル（BBP）、フタル酸ジイソデシルエステル（DIDP）、フタル酸ジウンデシルエステル（DUP）等に代表される一般のフタル酸エステル系可塑剤、アジピン酸ジオクチルエステル（DOA）、セバシン酸ジオクチルエステル（DOS）、アセライン酸ジオクチルエステル（DOZ）に代表される一般の脂肪酸エステル系可塑剤、トリメリット酸トリオクチルエステル（TOTM）に代表されるトリメリット酸エステル系可塑剤、トリクレジルフォスフェート（TCP）等に代表されるリン酸エステル系可塑剤、エポキシ系可塑剤、ポリプロピレンアジベート等に代表されるポリエステル系可塑剤等の高分子系可塑剤、塩素化パラフィン等の一般の可塑剤が使用でき、これらは単独で又は複数を混合して使用することができる。また、これら一般の可塑剤の外、DAP、アクリル系モノマー、アクリル系オリゴマー等の反応性可塑剤、トリブトキシエチルフォスフェート、ブチルジグリコールアジベート、サンソサイザーC-1100（新日本理化学製商品名）、AM-801A、AM-801B（積水化学製商品名）等の帯電防止性可塑剤、ドデシルベンゼン誘導体の二次可塑剤等も使用できる。

【0014】上記のペースト用塩化ビニル系樹脂と粗粒子塩化ビニル系樹脂及び塩化ビニル系サスペンションポリマーの混合物と可塑剤との混合割合は、可塑剤の種類、合成樹脂の種類、合成樹脂の混合割合等に応じて適宜最適な割合が選定されるが、一般には、ペースト用塩

化ビニル系樹脂と粗粒子塩化ビニル系樹脂及び塩化ビニル系サスペンションポリマーの含量100重量部に対し可塑剤20~100重量部程度とすることが好ましい。

【0016】また、本発明組成物では、上記の可塑剤の外に、安定剤、発泡剤、充填剤、整泡剤、粘度調整剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、着色剤等の添加剤を添加することもできる。

【0017】安定剤としては、通常塩化ビニル系樹脂に使用されるものであれば何れのものでも使用できる。具体的には、カドミウム、亜鉛、バリウム、カルシウム、ストロンチウム、アルミニウム、マグネシウム、セリウム、ナトリウム、鉛、錫等の金属系安定剤の他、有機亜リン酸化合物、多価アルコール、エポキシ化合物等を単独又は2種以上を併用して使用できる。

【0018】発泡剤としては、通常塩化ビニル系樹脂に使用されるものであれば何れのものでも使用できるが、次にその例を掲げる。N,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、N,N'-ジメチル-N,N'-ジニトロソテレフタルアミド、アゾジカーボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゼンスルホンニヒドラジド、P,P'-オキシビス（ベンゼンスルホンニヒドラジド）、ベンゼン-1,3-ジスルホンニヒドラジド、トルエンスルホンニヒドラジド等の分解型発泡剤の他、ブタン、イソブタンなどの液状炭化水素等の加熱により気化する液体を、熱可塑性合成樹脂のマイクロカプセルに封入したマイクロカプセル発泡剤が使用できる。

【0019】充填剤としては、加工温度にて熔融、分解などの物理的、化学的な変化を起こさない耐熱性に優れた無機質及び/又は有機質の充填剤であれば何れのものでも使用できるが、次にその例を掲げる。炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、クレー、タルク、シリカ、ケイ酸土、ケイ砂、軽石粉、スレート粉、雲母粉、アスベスト、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、ガラス球、発泡ガラス球、フライアッシュ球、火山ガラス中空体（シラスパルーン）、ガラス繊維、炭素繊維などの無機質繊維等の無機質充填剤、粉末繊維素（セルロースパウダー）、ポリビニルアルコール繊維などの有機繊維、コルク粉末、木粉、熱硬化性樹脂粉末、熱硬化性樹脂中空球、架橋された熱可塑性樹脂粉末等の有機質充填剤等が使用できる。

【0020】機械発泡により発泡層を形成する場合は整泡剤を使用するのが好ましいが、この整泡剤としては、一般に使用されているものであれば何れのものでも使用でき、例えばメチルシロキサンエマルジョン、メチルシロキサン溶液等のシリコン系整泡剤、フッ素系整泡剤、脂肪酸縮合物、アルキルアリルスルホネート系、オレイン酸やリジノール酸の金属石けん、グアニジン塩類、第4級アンモニウム化合物、アルデヒド-アミンの縮合生成物等が使用できる。

【0021】粘度調整剤は減粘剤および増粘剤に大別される。減粘剤としては一般に使用されるものが使用できるが、次にその例を掲げる。ガソリン、オクタン、ベンゼン、キシレン、ナフサ、ドデシルベンゼン誘導体、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等の揮発性希釈剤、各種界面活性剤が使用される。増粘剤としては、一般に使用されるものが使用できるが、次にその例を掲げる。ステアリン酸アルミニウム、オレイン酸アルミニウム、ステアリン酸亜鉛等の金属石けん、シリカ、ベントナイト、重合油等が使用できる。これらの粘度調整剤は塩化ビニル系樹脂ペースト組成物の粘度を加工に適した粘度に調整する際に、必要に応じて適量添加して使用される。

【0022】紫外線吸収剤としては、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾイルオキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホンベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-5-クロルベンゾフェノン、ビス-(2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルフェニル)メタン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤、2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-5-カルボン酸ブチルエステルベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-5,6-ジクロルベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-5-エチルスルホンベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-1-ブチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-1-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-アミノフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジメチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジメチルフェニル)-5-メトキシベンゾトリアゾール、2-(2'-メチル-4'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ステアリルオキシ-3',5'-ジメチルフェニル)-5-メチルベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5-カルボン酸フェニル)ベンゾトリアゾールエチルエステル、2-(2'-ヒドロキシ-3'-メチル-5'-1-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-1-ブチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-1-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メトキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-シクロヘキシルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4',5'-ジメチルフェニル)-5-カルボン酸ベンゾトリアゾールブチルエステル、2-(2'-ヒ

ドロキシ-3',5'-ジクロロフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4',5'-ジクロロフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジメチルフェニル)-5-エチルスルホンベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メトキシフェニル)-6-メチルベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-5-カルボン酸エステルベンゾトリアゾール、2-(2'-アセトキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤が使用できる。

【0023】帯電防止剤としては、一般に使用される帯電防止剤であれば何れのものでも使用できるが、特に非イオン系の帯電防止剤が好ましく、次にその例を掲げる。ポリオキシエチレアルキルエーテル、ポリオキシエチレンマルキアラールエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンエーテル等のエーテル型のもの、ポリオキシエチレンアルキルエステル、多価アルコールと脂肪酸の部分エステル化合物等のエステル型のもの、ポリオキシエチレンアルキルアミン等の網のエーテル型のもの、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンマンニタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリンモノ脂肪酸エステル等のエーテルエステル型のもの、などが挙げられる。具体的には、①ソルビタン、ソルビトール、マンニタン、マンニトール、グリセリン、ジグリセリン、ペンタエリスリトール等の多価アルコールと、炭素数12~22の脂肪酸との部分エステル、②エチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドの付加モル数が1~20、多価アルコールがソルビタン、ソルビトール、マンニタン、マンニトール、グリセリン、ジグリセリン、ペンタエリスリトールで、脂肪酸の炭素数が12~22であるポリオキシアルキレン多価アルコール脂肪酸エステルである。

【0024】本発明組成物は、上記のペースト用塩化ビニル系樹脂と粗粒子塩化ビニル系樹脂と塩化ビニル系サスペンションポリマーとを適宜の割合で（すなわち、ペースト用塩化ビニル系樹脂と粗粒子塩化ビニル系樹脂と塩化ビニル系サスペンションポリマーとを構成する合成樹脂同志が同種であっても異種であってもよいが、異種の場合には、塗膜形成時の加熱処理温度が略同程度のもの、あるいは馴染みが良く塗膜形成後の膜強度等に問題のないもの等の割合で）混合したものである。

【0025】このとき、塩化ビニル系サスペンションポリマーの混合割合が少な過ぎると、塗膜の艶消し効果が充分とならず（セラミックや焼物陶器等の外観のように粗い艶消し効果を得ることができない）、逆に多過ぎると、塗膜の機械的強度が低下して、引張り強度、引裂き強度等が低下する外、伸び率も低下してしまうばかりで

なく、プラスチックの粘度が上昇し、作業性が悪くなってしまう。また、粗粒子塩化ビニル系樹脂の混合割合が少な過ぎると、やはり塗膜の艶消し効果が充分とならず（底光りのする粗い艶の状態となる）、逆に多過ぎると、塩化ビニル系サスペンションポリマーの混合割合が多過ぎる場合と同様に、塗膜の機械的強度が低下して、引張り強度、引裂き強度等が低下する外、伸び率も低下してしまうばかりでなく、プラスチックの粘度が上昇し、作業性が悪くなってしまう。また、本発明組成物は、発泡剤を添加して使用することができるが、塩化ビニル系サスペンションポリマーが多過ぎると、発泡させて得られる発泡セルが荒れる等の問題点がある。このような点から本発明組成物では、ペースト用塩化ビニル系樹脂と粗粒子塩化ビニル系樹脂と塩化ビニル系サスペンションポリマーとの混合割合を、ペースト用塩化ビニル系樹脂：粗粒子塩化ビニル系樹脂：塩化ビニル系サスペンションポリマー＝30~80重量部：60~10重量部：60~10とするのである。

【0026】なお、本発明組成物に添加して使用することのできる上記の発泡剤としては、ペースト用塩化ビニル系樹脂、粗粒子塩化ビニル系樹脂及び塩化ビニル系サスペンションポリマーに通常使用されているものをそのまま使用することができる。

【0027】以上の本発明組成物により艶消し表面層を形成するには、従前のプラスチックの場合と同様に、例えば装飾シートの場合、裏打材（必要であれば中引層を形成した裏打材）に本発明組成物を塗布後、熱処理すればよい。このとき、従前のプラスチックの場合と同様の塗膜形成手段、例えばドクターナイフコート法、ロータリースクリーン法、グラビア法等の適宜の手段が採用できる。裏打材としては、例えば、発泡又は非発泡の合成樹脂シート、ガラス繊維、有機繊維、パルプ等の1種または2種以上からなる不織布、織布、編布や、これらの不織布、織布、編布に合成樹脂を塗布又は含浸させたもので有色又は無色の透明、半透明、不透明の合成樹脂層が実質的に形成されたシート状物などが使用できる。そして、加熱処理によりゲル化させ、発泡剤が混合されている場合は引き続き加熱発泡させるものである。

【0028】

【作用】本発明組成物では、ペースト用塩化ビニル系樹脂と粗粒子塩化ビニル系樹脂と塩化ビニル系サスペンションポリマーとが特定の割合で混在するために、セラミックや焼物陶器等のザラザラした外観に似た外観を有する艶消し状態となり、混合割合に応じて自由に艶調整が可能となる。

【0029】しかも、本発明組成物により形成される層は、耐熱変色性が向上する。このため、本発明組成物に着色剤を混合して層を形成する場合は、本発明組成物の塗工後の加熱処理の際においても、また例えば本発明組成物により前述の表面層を形成した装飾シートを壁材や

床材等として使用中に加熱体が接触した際等においても、層の変色は発生せず、層形成当初の着色が安定して維持される。

【0030】

【実施例】実施例1

(本発明組成物の調製)

乳化重合により得られたポリ塩化ビニル（ペースト用ポリ塩化ビニル）と、マイクロサスペンション重合により*

*得られた粗粒子塩化ビニル系樹脂と、懸濁重合により得られたポリ塩化ビニル（塩化ビニルサスペンションポリマー：最大粒子系150 μ m）を、表1の混合割合で、安定剤と共に配合し、攪拌機により攪拌混合して表面層用の本発明組成物を調製した。

【0031】

【表1】

	表面層	中間層
ペースト用ポリ塩化ビニル樹脂(平均重合度3500)	45重量部	—
ペースト用ポリ塩化ビニル樹脂(平均重合度1300)	—	70重量部
粗粒子ポリ塩化ビニル樹脂(平均重合度1100)	40重量部	—
塩化ビニルサスペンションポリマー(平均重合度1100 (粒度分布:30~180 μ ,平均粒径98 μ))	15重量部	30重量部
ジ-2-エチルヘキシルフタレート	50重量部	50重量部
エポキシ化大豆油	—	2重量部
Ba-Zn系安定剤	3重量部	—
亜鉛華(酸化亜鉛)	—	3重量部
アゾジカーボナミド	—	2.5重量部
炭酸カルシウム	—	50重量部
着色剤	—	1重量部

【0032】(装飾シートの製造)

上記のようにして調製した本発明組成物を使用し、図1に示す装飾シート(床材)を、通常の工場生産規模で調製した。すなわち、長尺の裏打材1上に、表1の中引層用組成物を、ドクターナイフコート法により塗布厚0.4mmとなるように塗布した後、180℃で3分間加熱処理し、ゲル化させて中引層2を形成した。この中引層2上に、印刷インクを使用し、グラビア印刷法により所定の模様を印刷し、これを乾燥させた後、透明表面層用の本発明組成物をドクターナイフコート法により塗布厚0.2mmとなるように塗布し、180℃で3分間加熱処理しゲル化させた後、210℃で3分間加熱処理し発泡させた。

【0033】上記のようにして得られた表面層4を、長尺の床材全体にわたって目視により調べたところ、セラミック調のザラザラした外観を有する粗い艶消し表面を有する好ましいものであった。

【0034】実施例2

※40

	実施例	比較例				
		3	1	2	3	4
ペースト用ポリ塩化ビニル樹脂	30	80	60	8	50	65
粗粒子ポリ塩化ビニル樹脂	20	—	40	60	45	5
塩化ビニルサスペンションポリマー	50	20	—	32	5	30
ジ-2-エチルヘキシルフタレート	50	50	50	50	50	50
Ba-Zn系安定剤	3	3	3	3	3	3

【0038】以上により得られた床材を観察した結果、50 実施例3の床材は実施例1のものより更に艶消し状態が

(8)

特開平4-337345

13

粗い焼物陶器の外観に近い艶消し状態を有する好ましいものであったが、比較例1、5は表面光沢が強く艶消し調の外観が得られないものであった。更に、比較例2、4は艶消し調の外観は得られるものであるが、セラミック外観のような粗い艶消し状態の外観を有するものでなかった。また、比較例3はペースト用塩化ビニル系樹脂の配合量が少なすぎて、整工できるようなペーストが調製できないものであった。

【0039】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明組成物によれば、ペースト用塩化ビニル系樹脂の粒子径の極く微細な合成樹脂粒子と、ペースト用塩化ビニル樹脂の粒子よりやや粒子径の大きい粗粒子塩化ビニル系樹脂と、塩化ビニル系サスペンションポリマーの粒子径の大きい合成樹脂粒子とを特定の割合に混合することにより、本発明組成物によって形成される層の表面の艶をセラミックや焼物陶器などの外観に近い艶状態とすることができる。この結果、特別な表面処理剤を使用しなくても、セラミックや焼物陶器などのようにザラザラした外観を有する粗い艶消し状態を表現できるものである。従って、本発明組成物を、例えば床材等の装飾シートの表面層形成用組成物として使用すれば、従前のプラスチックによる高い平滑度を有する表面層のように、鏡面化して光沢が出てしまい、表面がひかかってしまうようなこともなく、またペースト用塩化ビニル系樹脂と粗粒子塩化ビニル系樹脂とを混合使用したものでは得られない粗い艶消し状態の表面層を得られ、商品価値の高い床材が得られるものである。特に、裏打材や合成樹脂中間層と本発明の艶調

14

整用樹脂組成物からなる層との間に印刷層が介在しているものは、塩化ビニル系サスペンションポリマーの量が多くなるに伴いボカシ調の模様が現出した趣の深い外観を有する床材が得られるものである。

【0040】加えて、塩化ビニル系サスペンションポリマーや粗粒子塩化ビニル系樹脂は、ペースト用塩化ビニル系樹脂に比して、コストが低いため、塩化ビニル系サスペンションポリマーと粗粒子塩化ビニル系樹脂とペースト用塩化ビニル系樹脂との混合物である本発明組成物によれば、上記の装飾シートの製造コストを大幅に低減することができる。

【0041】更に、本発明組成物により形成される層の耐熱変色性を向上させることもでき、上記の装飾シートの熱安定性をも向上させることができる。

【0042】なお、本発明組成物は、上記のような装飾シートの透明表面層に限らず、各種の素材、着色不透明の艶消調表面層を形成するのに好適に使用され、セラミックや焼物陶器などの外観に近い粗い艶消し状態の壁材や塩化ビニル樹脂レザー等にも好適に使用することができる。

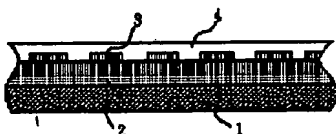
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明組成物を適用することのできる一実施例である床材等の装飾シートの構造を示す説明図である。

【符号の説明】

- 1 裏打材
- 2 中引層
- 3 印刷層
- 4 透明表面層

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

C08K 5/00

識別記号

KGP

庁内整理番号

7167-4J

FI

技術表示箇所